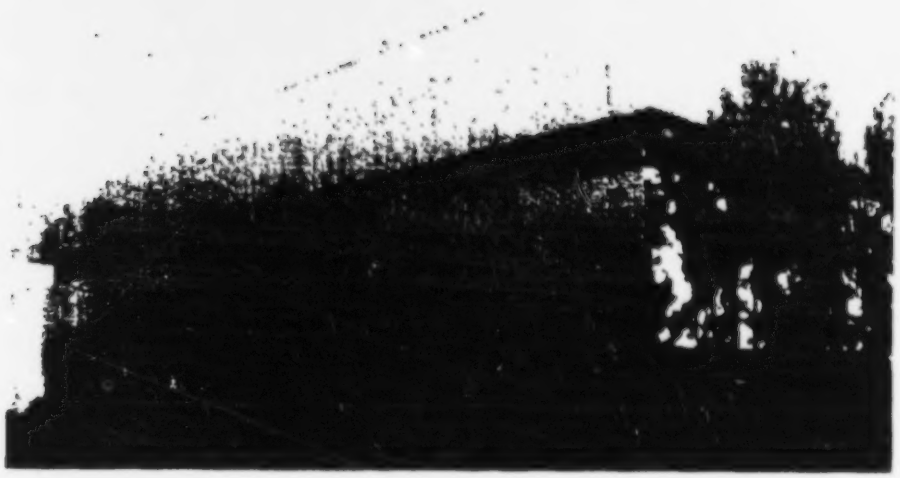

INSTITUT DE RECHERCHE SUR L'HYDROGÈNE

Université du Québec à Trois-Rivières
C.P. 500, Trois-Rivières (Québec) Canada G9A 5H7
☎ (819) 376-5108 🖷 (819) 376-5164
✉ irh@uqtr.uquebec.ca ● www.uqtr.uquebec.ca/IRH

105-01863/

RAPPORT FINAL DE CONTRAT

PRÉPARATION DE NANOTUBES DE CARBONE ET ADSORPTION DE L'HYDROGENE : ÉTUDE DE FAISABILITÉ

SECTION : ADSORPTION D'HYDROGENE

DREV CR 2000-179

Pour

CENTRE DE RECHERCHE POUR LA DÉFENSE VALCARTIER, VAL-BÉLAIR, QUÉBEC,CANADA

Autorité scientifique : Dr. Sylvain Désilets
Autorité contractante TPSGC : Joanne Plamondon

Numéro de contrat : W7701-9-0278/XSK

No de dossier TPSGC : XSK-9-00425

Par

Professeur T.K. Bose et Professeur R. Chahine

Institut de recherhce sur l'hydrogène
Université du Québec à Trois-Rivières

mai 2000

Ont également collaboré à la réalisation de travaux à l'IRH :

Monique Bélanger (technicienne)

Daniel Cossement (professionnel de recherche)

Éric Poirier (étudiant 2e cycle)

Alain Tessier (professionnel de recherche)

Introduction

Le rôle de l'Institut de recherche sur l'hydrogène est de caractériser les nanostructures fournies par l'INRS–Énergie. Ces matériaux ont été produits selon différents procédés. Le but de cette étude préliminaire est de sélectionner la méthode qui produit les matériaux les plus performants.

Résultats

Pour évaluer les performances des nanostructures, nous avons utilisé un appareil de marque Quantachrome (Automated Volumetric Sorption Analyser) pour déterminer la surface spécifique des échantillons et effectuer les mesures d'adsorption d'hydrogène à basse pression (0.1 MPa ou 1 atm), tandis que les mesures d'adsorption à plus haute pression, de l'ordre de 3.0 MPa, ont été réalisées avec un appareil construit à l'IRH initialement pour mesurer l'adsorption de l'hydrogène sur charbon activé, et qui est basé sur une technique de mesure volumétrique de l'adsorption. L'appareil a été adapté pour la mesure d'échantillon de faible masse, comme dans le cas des nanofibres ou nanotubes.

Différents procédés ont été utilisés pour la production des nanostructures et les résultats sont présentés pour chaque procédé. Le tableau I montre les résultats concernant les nanofibres produites par synthèse et sans support. Le tableau II montre les résultats concernant les composés produits par les procédés d'insertion et d'exfoliation à partir de graphite commercial ou de nanofibres. L'examen du tableau I nous permet de tirer quelques conclusions. Si la surface spécifique est considérée comme un facteur déterminant dans la sélection des nanofibres de synthèse susceptible d'être intéressantes, celles produites à partir des catalyseurs nickel / cuivre dans une proportion 7/3 sont les plus prometteuses. Cependant, il ne semble pas y avoir de relation directe entre la surface spécifique de l'échantillon et sa capacité d'adsorption en hydrogène. Il est à noter que ces échantillons n'ont pas reçu de traitement thermique particulier avant les tests d'adsorption et de détermination de la surface spécifique et qu'il y aurait peut-être des résidus de fabrication à l'intérieur des échantillons. L'examen du tableau II nous montre que les analyses effectuées sur les échantillons de graphite insérés et exfoliés

Tableau I : Résultats d'adsorption sur les nanofibres de synthèse

Échantillon	Surf. Spéc.	Ads. H_2	Adsorption H_2 à 22 °C	
		À 0.1 MPa et 0°C	Pression	Adsorption
#	(m^2/g)	(mg/g)	(MPa)	(mg/g)
AX-21	2800	0.18	3.241	2.999
NF600NiCu73	127	0.074	3.125	0.12
NF500NiCu55	83	0.080	3.123	0.12
NF500NiCu73	143	0.254	3.264	0.80
NFNiCu82	39	0.020	3.063	0.36
NFNiCu64	38	0.021	3.066	0.07*
NFNiCu73	75	0.037	-	-
NFNiCu82T550	50	0.074	3.050	0.27
NFNiCu55T500	75	0.032	-	-
NFNiCu73D20	78	0.095	-	-
NFNiCu82T450	70	0.092	3.053	0.96
NF73EthDN	200	0.129	3.120	0.17
NF73D20	161	0.092	3.119	0.25
NF73Eth$H_2$30Ar30	207	0.113	3.121	0.26
NF73Eth$H_2$30	236	0.088	3.120	0.27
NF73Eth$H_2$10	289	0.070	3.130	0.24

*** : Au delà de la limite de sensibilité de l'appareil**

n'ont pas produit des résultats intéressants, contrairement aux nanofibres ayant subi un traitement équivalent.

À titre comparatif, nous avons représenté les résultats obtenus avec un charbon activé de type AX-21 que nous avons caractérisé sous les mêmes conditions expérimentales. Ce

Tableau II : Résultats d'adsorption sur les graphites et nanofibres ayant subi un traitement d'insertion et d'exfoliation.

Échantillon #	Surf. Spéc. (m^2/g)	Ads. H_2 À 0.1 MPa. et 0°C (mg/g)	Ads. H_2 à 22 °C Pression (MPa)	Ads. H_2 à 22 °C Adsorption (mg/g)
KS6	39	0.069	3.241	0.06*
HS100	113	0.031	3.142	0.13
GI480MnCu82	15	0.012	-	-
GE800MnCu82	7	0.012	-	-
NFI100A4	32	0.033	3.361	0.83
NFE400A6	155	0.028	3.283	0.57
GE800A1	81	0.021	3.115	0.08
GE700A2	91	0.013	3.128	0.07*
GE800A3	47	0.061	3.131	0.00*
GEBr200	25	0.026	-	-
NF exfolié Br	27	0.017	3.050	0.61

: Au delà de la limite de sensibilité de l'appareil.
Les échantillons de type KS6 et HS100 sont deux graphites commerciaux.

charbon reconnu[1] pour ses capacités d'adsorption en hydrogène est doté d'une surface spécifique beaucoup plus importante que celle des nanofibres. Cependant, à une pression de 0.1 MPa, quelques nanofibres ont une capacité d'adsorption en hydrogène du même ordre de grandeur que celle de l'AX-21 ou bien supérieure, tel l'échantillon NF500NiCu73. À une pression de 3 MPa, la capacité d'adsorption du charbon activé est bien supérieure à celle des nanofibres.

---

[1] R. Chahine, T.K. Bose, (1994), "Low Pressure Adsorption Storage of Hydrogen". *Int. J. of Hydrogen Energy*, vol. 19, n°. 2, p. 161-164.

Une autre manière de représenter les capacités d'adsorption en hydrogène a été utilisée dans le tableau III, à savoir la quantité d'hydrogène adsorbé par unité de surface spécifique. Nous constatons alors que certains échantillons parmi les échantillons insérés et exfoliés présentent des densités d'adsorption élevées.

Tableau III : Adsorption normalisée des nanostructures

Échantillon #	Surf. Spécif. (m^2/g)	Adsorpt à 0.1 MPa (mg/m^2) X 10^{-4}	Adsorpt. à 3 MPa (mg/m^2) X 10^{-3}
AX - 21	2800	0.64	1.07
NF600NiCu73	127	5.83	0.94
NF500NiCu55	83	9.64	1.45
NF500NiCu73	143	17.76	5.59
NFNiCu82	39	5.13	9.23
NFNiCu82T550	50	14.8	5.40
NFNiCu82T450	70	13.14	13.71
NF73EthDN	200	6.45	0.85
NF73D20	161	5.71	1.55
NF73Eth$H_2$30Ar30	207	5.46	1.26
NF73Eth$H_2$30	236	3.73	1.14
NF73Eth$H_2$10	289	2.42	0.83
HS100	113	2.74	1.15
NFI100A4	32	10.31	25.94
NFE400A6	155	1.81	3.68
GE800A1	81	2.59	0.99
NF exfolié Br	27	6.30	22.59

Influence du conditionnement de l'échantillon

Selon la littérature[2], il a été démontré que la nanofibre aura une meilleure capacité d'adsorption de l'hydrogène si les tests sont effectués à une pression de l'ordre de 10 MPa, et si un traitement thermique lui est appliqué. De plus, les tests d'adsorption s'étendent sur une période de 24 heures. Comme traitement thermique, il est renseigné soit une technique de rinçage sous hélium à une température de quelques centaines de degrés centigrades, soit un traitement thermique sous hélium à une température de 1000 °C. Un nouveau banc d'essai a alors été construit, il est capable de mesurer des capacités d'adsorption jusque des pressions supérieures à 10 MPa et des traitements thermiques in situ peuvent être opérés jusqu'une température de 400 °C. Une installation de chauffe a également été montée, qui permet d'effectuer des traitements thermiques jusque 1000°C, soit sous courant d'azote, soit par rinçage (flushing).

Quelques échantillons ont été analysés et les résultats sont présentés à la figure 1. Les mesures d'adsorption ont été effectuées à la température ambiante.

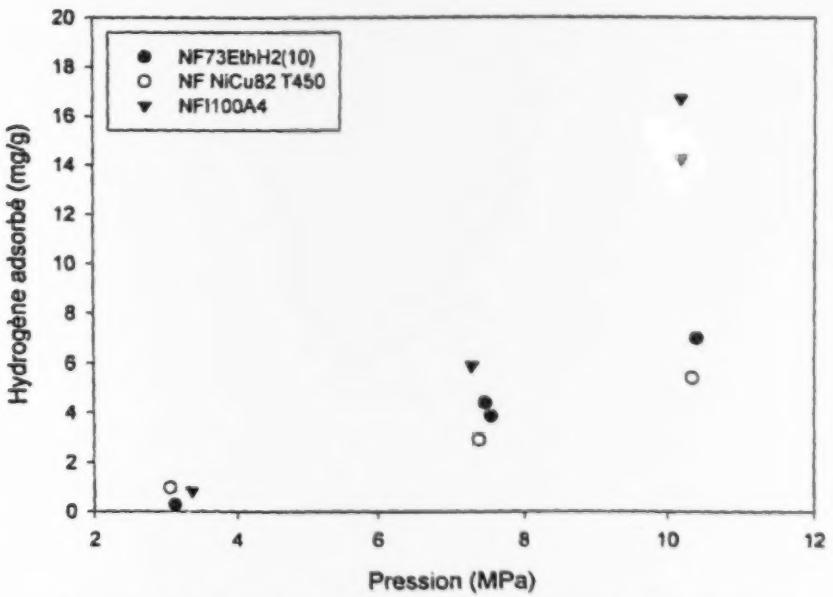

Figure 1 : Adsorption d'hydrogène en fonction de la pression

[2] C.Park, P.E. Anderson, A. Chambers, C.D. Tan, R. Hidalgo and N.M. Rodriguez, J. Phys. Chem. B, Vol. 103, No 48, pp. 10572-10581, 1999

Le premier échantillon a été choisi en fonction de sa surface spécifique élevée comparativement aux autres échantillons (NF73EthH_2(10)) et sa capacité d'adsorption d'hydrogène a été mesurée avant et après traitement thermique à 1000 °C à une pression de 7.5 MPa. Le traitement thermique n'a pas entraîné de gain de capacité d'hydrogène et la surface spécifique de l'échantillon est restée identique. Le deuxième échantillon a été choisi en fonction de la quantité d'hydrogène adsorbé à une pression de 3 MPa (NFNiCu82T450). Il a été analysé après un traitement thermique de 1000 °C sous courant d'hélium. Malgré une adsorption très prometteuse de l'ordre de 0.96 mg/g à une pression de 3 MPa, cet échantillon n'a pas montré une plus grande adsorption aux pressions plus élevées comparativement à l'échantillon précédent. Le troisième échantillon a été sélectionné à cause de la quantité d'hydrogène adsorbé par unité de surface à la pression de 3 MPa. C'est une nanofibre insérée à l'acide sulfurique. Nous lui avons également appliqué un traitement thermique de 1000 °C sous un courant d'hélium avant d'effectuer les mesures d'adsorption. Les résultats se sont révélés plus intéressants surtout à une pression de 10 MPa avec un rapport H/C de l'ordre de 1.4 %. Un traitement thermique de l'échantillon à une température de 350 °C et sous une pression initiale de 10 MPa n'a pas apporté de modification mesurable à la capacité d'adsorption de l'échantillon. Il est vraisemblable que le traitement thermique à 1000 °C corresponde à un traitement d'exfoliation et que la vitesse de refroidissement suffisamment lente ait permis de garder les plans de graphite écartés les uns par rapport aux autres.

Conclusions

Le deuxième montage avec traitement thermique incorporé nous permettra de vérifier l'adsorption éventuelle du charbon sous une pression pouvant être supérieure à 10 MPa et jusqu'une température de 400 °C. L'analyse des premiers résultats nous montrent qu'une nanofibre est supérieure aux autres, c'est la nanofibre ayant subi un traitement d'insertion à l'acide sulfurique. Ces résultats demandent évidemment répétition sur de nouveau échantillons qui seront préparés de la même manière.

Dans nos travaux futurs, nous allons caractériser les nanostructures produits par d'autres procédés ou selon des paramètres de production différents et également optimiser le traitement thermique préliminaire à 1000 °C. Des déterminations de surface spécifique sont également prévues pour évaluer l'influence éventuelle du traitement thermique à 1000 °C. Des mesures d'adsorption à basse pression et à différentes températures sont également programmées pour le calcul de la chaleur isostérique d'adsorption de l'hydrogène sur les nanostructures. L'ensemble de ces travaux nous permettra de sélectionner le procédé de production le plus performant.